

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—930

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月6日

C 07 C 47/22

7442—4H

45/32

B 01 J 27/18

7059—4G

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ プロピレンもしくはイソブチレン又はタープ
タノールを酸素含有ガス混合物中で酸化する
ことによりアクロレインもしくはメタクロレ
インを製造する方法

⑮ 特 願 昭57—102344

⑯ 出 願 昭57(1982)6月16日

優先権主張 ⑰ 1981年6月26日 ⑱ 西ドイツ
(DE) ⑲ P 3125061.0

⑳ 発 明 者 デイトリツヒ・アルンツ
ドイツ連邦共和国ハナウ・アメ
リアシュトラッセ16

㉑ 発 明 者 ギュンター・プレツシャー
ドイツ連邦共和国ハナウ 9 リー
ジング・シュトラッセ2

㉒ 発 明 者 ヨハネス・ハイロス
ドイツ連邦共和国ゼリゲンシュ
タット・ヴェストリング16

㉓ 出 願 人 デグツサ・アクテエンゲゼルシ
ヤフト

ドイツ連邦共和国フランクフル
ト・アム・マイン・ワイスフラ
ウエンストラッセ9

㉔ 復代理人 弁理士 矢野敏雄

明 細 書

1 発明の名称

プロピレンもしくはイソブチレン又はタープ
タノールを酸素含有ガス混合物中で酸化する
ことによりアクロレインもしくはメタクロレ
インを製造する方法

2 特許請求の範囲

- 1 表面が粗面で不活性な粒径 0.5 ~ 6 μ を有
する担体とその担体を包囲しかつその中に定
着されている被膜より成る耐摩耗性被膜触媒
においてその被膜が場合により層状珪酸塩 (こ
の場合重量比 1.0 : 1 ~ 1 : 1 で) 及び/又は
高分散性二酸化珪素からの担体物質上の組成 Ni_a
 Co_b Fe_c Bi_d P_e Mo_f O_x [a は数値 2 ~ 20
であり、b は数値 0 ~ 1.5 であり、a と b で
数値 2 ~ 20 であり、c は数値 0.1 ~ 7 であ
り、d は数値 0.1 ~ 4 であり、e は数値 0.1
~ 4 であり、f は約 1.2 でありかつ x は数値
3.5 ~ 8.5 である] の活性触媒物質及び付加
的に Ta_2O_5 又は Sm_2O_3 として計算してタンタル

又はナマリウム 0.2 ~ 5 重量% 並びに場合によ
り酸化物として計算してアルカリ金属又は
アルカリ土類金属 0.05 ~ 3.0 重量% より成
り、その際該被膜が、被膜用出発物質の懸濁
液を流動するばら積担体上に 20 ~ 250 $^\circ\text{C}$
のガス流により懸濁化剤を部分除去しながら、
ほぼ一定の被膜の残留湿分の維持下に成膜し、
乾燥させかつテンパリングすることにより得
られたものであるその耐摩耗性被膜触媒を用
いてプロピレンもしくはイソブチレン又はター
プタノールを酸素含有ガス混合物中で酸化
することによりアクロレインもしくはメタク
ロレインを製造する方法において、被膜触媒
を調製する際にばら積担体を機械的作用によ
り混合運動にもたらしかつそれと同時に混合
を強化する流動化用ガス流を下方から吹込む
ことによりばら積担体をルーズにし、結合剤
及び場合により孔ビルダーを含有する触媒作
用物質の前工程の懸濁液を被膜の厚さの増加
に応じて増加する量でガスに対して向流で前

- れる懸濁化剤及び噴霧される懸濁化剤の量をその都度使用される担体と前工程懸濁液の組合せにより決まるほぼ一定の比に保持しかつ担体と乾燥している粉末形の前工程物の熱膨張率が最高で15%異なるように調整しておき、次に噴霧の終結後に被膜を強力な混合運動の継続により圧縮し、その後機械的混合運動を調節し、生成物を更に流動するガス中で乾燥させ、最後にこの生成物を、場合により添加した孔ビルダーの分解後に殊に520～650℃で0.05～5時間テンパリングして製造した被膜触媒を使用することを特徴とする、プロピレンもしくはイソブチレン又は1-ブタノールを酸素含有ガス混合物中で酸化することによりアクロレインもしくはメタクロレインを製造する方法。
2. 使用する被膜触媒の被膜を西ドイツ国特許公開第2805801号明細書による装置中で施しかつ乾燥させる特許請求の範囲第1項いずれか1項に記載の方法。
 7. 被膜触媒が、乾燥させたか又はテンパリング温度を下回る温度で焼成させた、一緒にした触媒活性元素の塩溶液からの共同沈殿からの前工程物を使用して得られる特許請求の範囲第1項～第6項いずれか1項に記載の方法。
 8. 使用する被膜触媒の前工程物が殊に最大範囲1.5～30 μm を有する粒度分布1～150 μm の粉末である特許請求の範囲第1項～第7項いずれか1項に記載の方法。
 9. 使用する被膜触媒の粉末形の前工程物の量が担体重量の0.1～2倍である特許請求の範囲第1項～第8項いずれか1項に記載の方法。
 10. 使用する被膜触媒の担体が α -酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム又は炭化珪素である特許請求の範囲第1項～第9項いずれか1項に記載の方法。
 11. 担体表面の粗面度が、ホンメルによる粗面深さ測定機により測定してDIN 4768/1による平均粗面值5～50 μm を有する特許請求の範囲第10項記載の方法。
 12. 被膜触媒を調製するに当り前工程粉末の熱膨張率を250～800℃で温度前処理することにより担体の熱膨張率に適合させる特許請求の範囲第1項～第11項いずれか1項に記載の方法。
 13. 被膜触媒を用いる酸化反応に供給する酸素含有ガス混合物がオレフィンもしくはアルコール：酸素：ほぼ不活性な稀釈用成分のモル比1：1.5～2.5：7～20を有する特許請求の範囲第1項～第12項いずれか1項に記載の方法。
 14. 酸素含有ガス混合物がほぼ不活性な稀釈用成分として窒素、水蒸気、酸化炭素及びC-原子1～5個を有する飽和脂肪族炭化水素又はこれらの混合物を含有する特許請求の範囲第13項記載の方法。
 15. プロピレンのアクロレインへの酸化はプロピレン：酸素：窒素：水蒸気1：1.5～1.8：5.5～7：2～4のモル比で及びプロピレ

ン2～8モル／被膜触媒 $Kg\cdot h$ の比負荷量で操作する特許請求の範囲第1項～第14項いずれか1項に記載の方法。

16. プロピレンのアクロレインへの酸化を、水蒸気供給量の一部乃至全部を不活性ガス混合物に代えてプロピレン：空気：不活性ガス：水1：7～9：3～8：0～2のモル比でかつプロピレン2～8モル／被膜触媒 $Kg\cdot h$ の比負荷量で実施する特許請求の範囲第1項～第14項いずれか1項に記載の方法。

17. 不活性ガスとして、アクロレイン、アクリル酸及び他の温度範囲0～40℃で凝縮可能な成分を除去した反応からの廃ガスを使用する特許請求の範囲第16項記載の方法。

18. 不活性ガスが水蒸気0.5～7容量%を含有する特許請求の範囲第16項又は第17項記載の方法。

19. イソブテン又は1-ブタノールのメタクロレインへの酸化をイソブテンもしくは1-ブタノール：酸素：不活性ガス：水蒸気1：1.5

稀土類の酸化物を含有する。

特に、前記の公知の触媒は、著量の水蒸気による合成ガスの稀釈が必要であるという欠点を有する。しかし経済的な反応条件を達成するには合成ガス中の水蒸気含量を低下させなければならず、これは公知の工業用触媒では十分に満足することはできない（「触媒」、第19巻、157～187頁（1977年））。

ヨーロッパ特許出願公開第0015589号明細書には、合成ガスの水蒸気含量が低くても被膜触媒の使用下にプロピレンもしくはイソブチレンを酸素含有ガス混合物中で酸化することによりアクロレインもしくはメタクロレインを製造する方法が記載されている。このために提案された触媒は、触媒作用物質の水性懸濁液を流動担体粒子上に施し、その際に懸濁液を所定の一定量で20～300℃のガス流による懸濁化剤の部分除去下に担体上に噴霧しかつ被膜のほぼ一定の残留量を保持して製造される。

公知方法により得られたこの及び他の触媒は、

～2.5：5.5～10：2～10のモル比で及び出発化合物1～8モル／被膜触媒 $Kg\cdot h$ の比負荷量で実施する特許請求の範囲第1項～第14項いずれか1項に記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、プロピレンもしくはイソブチレン又は1-ブタノールを酸素含有ガス混合物中で、公知の活性相を包含するが新しい方法で製造することにより改良された触媒作用の性質及び機械的性質を有する被膜触媒を用いて酸化することによりアクロレインもしくはメタクロレインを製造する方法に関する。

酸化触媒を用いてプロピレンもしくはイソブテン又は1-ブタノールを分子状酸素を含有するガスで酸化することによりアクロレインもしくはメタクロレインを製造することは公知である。この際西ドイツ国特許第2049583号明細書による触媒を使用することができ、この触媒は無機担体物質を添加したニッケル、コバルト、鉄、ビスマス、リン、モリブデン並びに

厚い被膜、従つて触媒に関する重量が20%を上回る被膜では大規模工業の固定床反応器中で使用するための耐摩耗性及び耐衝撃性を完全に満足するものではないという欠点を共通して有する。

特に、流動物質上への乾燥用ガス流の導通だけを許容する常用の被覆釜又は回転皿で調製される被膜触媒では温度勾配の作用で被膜が剝落する傾向が認められた。

更に、そのような装置では、触媒の単一粒子が有するそれぞれの被膜の厚さにより決まる比較的広い粒度分布が達成され得る。

しかし広範囲の粒度分布とは、一方では被膜の著しく高い圧力降下をかつ他方では個々の触媒粒子の著しく異なる実熱量の発生を意味し、これは全体的に選択性の悪化をもたらす。

ヨーロッパ特許公開第0015589号明細書による触媒の製法では、懸濁液と乾燥用ガスの時間的に一定の調量速度が維持され、これにより懸濁液を噴霧する間に生成する被膜の含水

の液体分がますます不足することになり、これは十分な機械的強度を有する厚い層を施すのを困難にするか又は妨害する。

更に、そこではばら積担体表面上を乾燥用ガス流を案内しており、それでは被膜形成の間緩慢な乾燥速度が達成されるに過ぎない。その結果は、既に挙げた不利な広範な粒度分布である。

本発明は、プロピレンもしくはイソブチレン又は1-ブタノールを酸素含有ガス混合物中で耐摩耗性被膜触媒を用いて酸化することによりアクロレインもしくはメタクロレインを製造する方法を開示するという課題に基づいており、その際に該触媒は粒径0.5~8 μ mを有し表面が粗面である不活性な担体とこの担体を包囲しかつその中に定着している活性な触媒物質からの被膜とから成っており、この物質は組成 $Ni_a Co_b Fe_c Bi_d P_e Mo_f O_x$ 〔aは数値2~20であり、bは数値0~15であり、aとbで数値2~20

ビルダーを含有する触媒作用物質の前工程の懸濁液を被膜の厚さの増加に応じて増加する量でガスに対して向流で前記のばら積担体に供給するが、この際除去される懸濁化剤及び噴霧される懸濁化剤の量をその都度使用される担体と前工程懸濁液の組合せにより決まるほぼ一定の比に保持しかつ担体と前工程触媒の熱膨張率が最高で15%異なるように調整しておき、次に噴霧の終結後に被膜を強力な混合運動の継続により圧縮し、その後機械的混合運動を調節し、生成物を更に流動するガス中で乾燥させ、最後にこの生成物を場合により添加した孔ビルダーの分解後にテンパリングして製造した被膜触媒を使用することにより解決される。

従つて、担体に対するこの被覆法により、混合運動にもたらされるばら積担体が下方からのガス流の吹込みによりルーズになり、その際に流動化される装入物質を掻過するガス流が懸濁化剤の部分除去を惹起する。実施するには相応する混合装置、例えば特別な被覆ドラム、被覆

~4であり、eは数値0.1~4であり、fは約12でありかつxは数値35~85である〕を有しかつこの物質中に付加的に酸化物として計算してタンタル又はサマリウム0.2~5重量%並びに場合によりアルカリ金属又はアルカリ土類金属0.05~3.0重量%を含有しておりかつこの物質は層状珪酸塩(この場合重量比10:1~1:1で)及び/又は高分散性二酸化珪素からの担体物質上に施されており、その際に被膜が、被膜用出発物質の懸濁液を流動するばら積担体上に20~250℃のガス流により懸濁化剤部分除去しながらほぼ一定の被膜の残留量分の維持下に噴霧し、乾燥させかつテンパリングすることにより得られる。

本発明によりこの課題は、被膜触媒を調製する際にばら積担体を機械的作用により混合運動にもたらしかつそれと同時に混合を強化する流動化用ガス流を下方から吹込むことによりばら積担体をルーズにし、結合剤及び場合により孔

釜又は回転皿が該当する。乾燥空気を全ばら積担体を通して均一に流動させる装置が優れている。

本発明方法の1つの優れた実施形は、使用する被膜触媒の被膜を西ドイツ国特許公開第2805801号明細書による装置中で施しかつ乾燥させることである。

向流法で作動する所謂ドライコータ(Dry-coater)中で噴射液と乾燥空気は反対方向で流動する。とりわけ前記の公開明細書に記載されたこの装置はまず第一に円筒状もしくは円錐状に成形されかつ水平方向に取付けたドラムから成る。ドラムの外壁中に設けた空気路を介して乾燥空気が回転方向とは反対方向に穿孔されているドラムの内壁に設けた中空リブを介して専ら製品床の下面から導入される。ドラムが回転する際に隆起状に成形された中空リブ及びこのリブを介して吹込まれる乾燥空気が流動化及びばら積物の激しい回転を惹起し、乾燥空気のその均一な流動は同形でゆつくりと下方に流動す

る物質の固有の運動で明らかである。湿りを含んだ廃気はばら積の上方でドラムの回転軸中の中空吸出マンドレルを介して排出される。

本発明方法で使用する粉末懸濁液の噴射には、一成分系ノズルよりも簡単に所望の供給量を任意に微分配しながらスムーズに調節することのできる二成分系ノズルを使用すると優れている。噴霧は常法で圧縮空気0.5～2バールを用いてかつ必要な懸濁液流量（これはチャージの規模、粉末被覆の所望の厚さ及び調製時間から明らかである）に相応してノズルの前の懸濁液を1～3バールで加圧する際に直径2～4mmのノズル1個又は数個を用いて行なう。

チャージ能力10～200kgのドリフコートでは流動化用ガス流を担体1kg当りの比流量15～50Nm³/時間に調節しかつ60～100℃に加熱すると有利であることが明らかになった。低い空気供給量では乾燥速度が明らかに小さくなり、全ばら積部に対する均一な流動がドラムの壁で旋回することにより低くなり、それ故調

単位容量当りの供給空気の温度、湿分及び量に左右される。懸濁液の固体含量及び前工程物の種類に応じて噴霧される懸濁液の10～50%を被膜中に残留させる。一定の目標値ではなく、低下する温度もしくは上昇する廃気湿分が予め決定されている場合に被膜の機械的安定性が著しく改良されることが判明した。これにより相応するプログラム制御により前工程粉末を完全自動で施すことができる。

粉末形で存在する触媒の懸濁液剤としては水を使用すると優れている。例えばアルコールのような他の液体を除くものではなく、種々の点で水に比べて利点を有する：場合によりそれは低い蒸発エネルギーを必要とし又は促動挙動及び溶解挙動を触媒物質の前工程物及び担体物質により良好に適合させる。この後者は水性懸濁液では結合剤の添加により影響を与え得るに過ぎない。しかし有機溶剤の利点には、乾燥空気により発火可能な混合物を形成しかつ特別な廃気浄化装置を必要とするという欠点が伴う。

製時間が著しく長くなる。これに対し、非常に高い空気供給量ではノズルからばら積表面までの途中で懸濁液が強く乾燥され、それにより乾燥した前工程粉末が廃気により搬出されかつ被覆する際に被膜の湿度が十分ではなくなる。全被膜形成の間生成する被膜の湿分を一定に保持することが、固着した、つまり担体材料中に固く定着した活性触媒物質の被膜を達成するための基本的な前提である。この被膜形成の間に粗製の被膜の湿分が高くなると数個の粒子の凝集が起る。これに対し、非常に乾燥している場合には担体に対する所望の定着及び被膜の良好な強度が達成されない。温度及び量が一定の乾燥空気を保持する際に、被膜の必要な一定の湿分が単位時間当りに噴射される懸濁液の量を介して調節されることも1つの重要な認識である。そのような調節の目標値を予め決めるために、乾燥工程の鋭敏な追跡を可能にするばら積部上の温度又は廃気の湿分を使用することができる。最も有利な目標値は粉末の種類並びに担体物質

懸濁液の固体含量は、懸濁液が粉末形の前工程物20～80、殊に40～70重量%から成るように決定すると最も良好である。非常に高い固体含量では懸濁液の搬送噴射系の閉塞が起り得る。これに対して、非常に低い固体含量では不必要に長い調製時間を要する。経験的に確定可能でその都度最も有利な固体含量は使用する前工程物の性質及びそれと懸濁液剤との相互作用に左右されかつ例えばプロペン酸化の実施例の範囲で製造される触媒では55%である。

更に、造粒法で公知であるような結合剤の使用により担持触媒の耐摩耗性の著しい改良が達成されることが明らかである。懸濁液でのその割合は結合剤の種類に左右され、一般に0.5～1.0%である。下限は流動的でありかつ耐摩耗性を確実に改良する最低必要量であるが、結合剤濃度が非常に高いと被膜を製造する際の乾燥速度がしばしば低下する。使用する活性な触媒成分の前工程物に関しては最良の結果はグルコース又は尿素2～5重量%、特に約4重量%で運

レン又はヒープタノールをメタクロレインに酸化する際に、特に活性相が高い割合である、即ち厚い被膜の被膜触媒を使用する場合にしばしば孔内拡散に帰因する反応の妨害が観察される。ところで、懸濁化剤中で難溶な微粒状の孔ビルダー、例えばペンタエリスリット、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリビニルアルコール等の添加によりこの反応に対する妨害作用をマクロ孔を形成して低減し得ることが判明した。懸濁液の孔ビルダーの優れている含量は1~10重量%である。孔ビルダーの作用に關する前提は、テンパリング温度より低い温度で熱分解又は酸化により孔ビルダーを形成被膜から再度除去し得ることである。

明らかに本発明方法で使用する被膜触媒に関しては、被膜形成するために触媒作用物質の前工程物を使用することが重要である。‘前工程物’という用語は、前工程物が最終的な触媒作

発明による触媒を使用するための実際上の配慮から与えられる。つまり、基本的には記載した範囲外の組成物も本発明方法により製造することができる。

更に、担体と前工程物の熱膨張率がほぼ一致し、最大でも15%より多くは異ならないようにする。つまりこの率が相互に著しく異なる場合には最後に行なうテンパリング工程で被膜が亀裂する。

この亀裂は被膜の鱗片状の剥落に到る程大きくなり得る。いずれにしろ、被膜の機械的安定性、つまり耐摩耗性の著しい低下は亀裂の発生と関連している。熱膨張率の適合かつ好適な担体の選択によつて可能であるに過ぎずかつ該当する不活性担体はすべて比較的狭い範囲 $50 \sim 90 \cdot 10^{-1} / ^\circ \text{C}$ (一次元膨張) のものであるので殆んど十分ではない。

ところで、前工程物粉末の熱膨張率が、250
～800℃で温度前処理することにより、担体の
それに近づくこと、認められ、実用の上で、

であり、cは数値0.1～7であり、dは数値0.1～4であり、eは数値0.1～4であり、fは約12でありかつxは数値35～85である)の酸化物粉末並びに付加的にタンタル又はサマリウム0.2～5重量% (Ta_2O_5 又は Sm_2O_3 として計算)及び場合によりアルカリ金属又はアルカリ土類金属0.05～3.0重量% (酸化物として計算して)を使用し、かつ被膜触媒を520～650℃で0.05～5時間テンパリングする。アルカリ金属又はアルカリ土類金属を使用する場合、元素K、Na及びMgが優れている。

本発明範囲で使用する被膜触媒の有利な担体物質としては、特に α -酸化アルミニウム、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム又は炭化珪素が有利であることが判明した。担体の形状に関しては本方法により特別な要求はなされないが、球形が優れている。

活性相を表面的にだけ担体上に施しかつ担体の空隙中に侵入させるべきではない場合には、とりわけ無孔か又は孔数の少ない珪酸マグネシ

担体表面上に均一に施すことができるように担体物質が粗面性の表面を有する。平滑な担体物質表面ではたいていの場合鱗片状の不均一な厚さの被膜が認められる。担体表面がホンメル(Hommel)による粗面の深さ測定器により測定してDIN 4788/1による平均粗面値の粗面度5～50 μm を有する場合に特に有利であることが判明した。

本発明方法は、酸化反応に供給する酸素含有ガス混合物がオレフィンもしくはアルコールと酸素及び稀釈用のほぼ不活性な成分とのモル比1:1.5～2.5:7～20を有する場合に、前記の新規な被膜触媒の使用下に特に有利に実施することができる。

その際に、酸素含有ガス混合物は稀釈用のほぼ不活性な成分として窒素、水蒸気、酸化炭素及びC原子1～5個の飽和脂肪族炭化水素又はそれらの混合物を含有してよい。

本発明範囲で収率を改良するので特に重要な操作法は、プロピレン:酸素:窒素:水蒸気の

ウム又は炭化珪素を使用する。これに対し、マクロ孔の α -酸化アルミニウム及び珪酸アルミニウムの空隙中では触媒物質は強く保持され、良好に定着されていて余り厚くはない被膜(活性相が20重量%より少ない)の場合硬質の被膜を必要としない。珪酸アルミニウム及び α -酸化アルミニウムのマクロ孔は範囲2～2000 μm 、殊に20～300 μm (90%-値)にすべきであり、これにより一方では担体の十分な強度が達成され、他方では孔中の活性相の沈積が可能である。

被膜形成の際の有利な挙動という点から孔数の少ないもしくは無孔の担体が有利であることが明らかになった。それというのこの担体では生成の開始時に担体に対する僅かな液体の負荷が生じ、マクロ孔の担体では生成の終結時に孔から流出する湿りを乾燥法で制御するのが困難だからである。

本発明では、触媒活性物質が担体中に深く定着することにより被膜の付着性が高まりかつ全

モル比1:1.5～1.8:5.5～7:2～4でかつプロピレン2～8モル/被膜触媒 $K_g \cdot h$ の比負荷量でプロピレンをアクロレインに酸化することである。

これに対する別法としては、水蒸気供給量を一部乃至完全に不活性(反応から発生するか又は外部から供給される)ガス混合物に代えてプロピレン:空気:不活性ガス:水のモル比1:7～9:3～8:0～2で及びプロピレン2～8モル/被膜触媒 $K_g \cdot h$ でプロピレンをアクロレインに酸化する同様に非常に有利な方法が考えられる。

この操作法では不活性ガスとして反応からの廃ガスを使用する場合、反応器に戻す前に廃ガスからアクロレイン、アクリル酸及び温度範囲0～40℃で凝縮可能な他の成分を除去する。不活性ガスが水蒸気0.5～7容量%を含有すると有利である。

これとは異なり、イソブテン又は1-ブタノールのメタクロレインへの酸化はイソブテンも

～10で及び出発化合物1～6モル／被膜触媒
Kg・hの比負荷量で実施すると最も良好である。

次いで本発明を実施例につき詳説する。

例1

活性触媒相を生成するための共同沈澱物は西
ドイツ国特許第2049583号明細書から公
知の方法で、つまり水38Kg中の硝酸ニッケル
 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 32.3Kg、硝酸コバルト $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1Kg及び硝酸鉄 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
4.5Kgの溶液に38%-硝酸3.5Kg中の酸化サ
マリウム Sm_2O_3 0.3Kgの溶液、アエロゾル200 ϕ
5.8Kg、モンモリロナイト10.8Kg、3.5%-
リン酸31.4Kg中のモリブデン酸アンモン (N
 H_4) $_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 23.4Kgの溶液及び7.7%-
硝酸4.5Kg中の硝酸ビスマス $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
5.4Kgの溶液を攪拌下に添加して調製する。得
られた共同沈澱物の懸濁液をローラ乾燥機上で
乾燥させ、回転管中530℃で焼成し、その後

液の噴霧は釜からの廃気温度を介して、絶えず
被膜の一定の湿分が認められるように調節する。
初め48℃の廃気温度は懸濁液噴霧の終結時(
60分後)に39℃に低下しかつ懸濁液被覆量
は0.096 μm /分から0.104 μm /分に上昇す
る。

噴霧工程の終結後、ドラムを更に回転させて
圧縮段階5分間、次に1分間当り僅かに1回釜
回転させて20分間の乾燥段階を行なう。一晚
空気乾燥させた後、孔ビルダーを回転管中400
℃でかつ平均滞留時間15分間で分解する。触
媒の試活化は同様に回転管中550℃及び滞留
時間15分間で行なう。

得られた被膜触媒は硬質で亀裂のない被膜を
有する。得られた被膜触媒の平均粒径は標準偏
差0.3 μm の5.25 μm である。摩耗はラ・ロッシ
ユ・フライアビレータ(La-Rochefrabilator)
中で20rpmで回転落下摩耗させることに
より7分後に2 μm より小さい摩耗度として測定
される。テンパリングした被膜触媒に関しては

物質の前工程物の粉末は粒度分布2～40 μm
(>90%、最大値15 μm)及び400℃で熱
膨張率 $81 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$ を有する。

この前工程粉末8.5Kgを結合剤としてのD-
グルコース0.5Kg及び孔ビルダーとしてのペン
タエリスリット(R型、Degussa社)0.3Kgの
添加下に水4.7Kg中に懸濁させることにより被
膜の出発物質の懸濁液を製造する。この前工
程物質の担体として、実際に無孔であり、粗面な
表面(DIN4768/1による平均粗面值25 μm)
を有しかつ長手方向の熱膨張率(400℃)
が $90 \cdot 10^{-7}/^\circ\text{C}$ である直径4mmの焼成した
ステアタイト粒子を選択する。

担体8Kgをドライコータ500中に装入しか
つこの中で80℃に予備加熱した空気2 m^3 /分
を吹込みかつドラムを20rpmで回転させるこ
とにより担体を激しい混合流動運動にもたらし
この流動担体上に初めに2分間で懸濁液0.4 μm
を二成分系ノズルにより噴霧する。残りの懸濁

0.2重量%より低かつた。0.5時間で触媒を
250℃から400℃に加熱しかつそれを再び
250℃に冷却する加熱と冷却を100回繰返
す温度処理後にその数値は有意には高まらず、
0.2重量%であつた。

落下試験では触媒100 mg を内径20mm、長
さ3.4mの管中で硬質ベース上に自由落下させ
ることにより<2mmの破断の割合が0.03重量
%であつた。

例2

例1で製造した触媒の触媒作用は、塩浴によ
り外部冷却される内径20.5mmの工業用反応管
中で触媒ばら積高さ2.7mでプロペンのアクロ
レインへの反応に基づいて試験した。

a) プロペン5モル/時間、空気40モル/
時間及び H_2O 10.1モル/時間を供給する際に
塩浴温度351℃で変換率94%、アクロレ
イン収率79.2%及びアクロレインとアクリル酸
に対する総選択性92.5%が達成される。

b) プロペン5モル/時間、空気38モル/

時間及び返流廃ガス29モル/時間(組成:0.7%、プロペン1%、不活性ガス(プロペン、窒素、二酸化炭素及び水)92%)を供給する際に塩浴温度355℃で変換率94.9%、アクロレイン収率79.5%及びアクロレインとアクリル酸に対する選択性92%が得られる。

例3

例1で製造した前工程粉末2kgを結合剤としてのグルコース0.05kgの添加下に水1.9kg中に懸濁させる。ドライコータ500中で1m²/hより低い比表面積、直径4.8mm、孔の90%は70~500μmであるマクロ孔、平均粗面値4.8μmのDIN4768/1による表面の粗面性及び400℃の熱膨張率 $70 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を有する珪酸アルミニウム担体6kgを70℃に予備加熱した空気2m³/分を吹込みかつドラムを12rpmで回転させて激しい混合流動にもたらしかつこのように流動する担体上に例1と同じ懸濁液を35分間で、初め43℃の廃気温度が38℃に低下するように噴射させる。粗製触媒の乾

燥後、それを回転管中575℃で試活化する。ラ・ロッシュ・フライアビレータで測定して摩耗度は0.2重量%である。

例4

前工程粉末を例1に相応して製造したが、但し酸化サマリウム溶液に付加的に硝酸カリウム0.4kgを添加した。回転管中470℃で焼成した前工程粉末は熱膨張率 $80 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を有していた。この前工程物質8kgをペンタエリスリット(孔ビルダー)0.7kg及びグルコース結合剤)0.8kgと共に水5.3kg中に懸濁させかつドライコータ中で激しく流動しているステアライト担体(例1と同じ)8kg上に噴霧した。その際に、供給空気2.5m³/分を85℃に予備加熱しかつ95分間で噴射される懸濁液は初めに51℃の廃気温度が42℃に低下するように調整した。乾燥し、400℃で孔ビルダー及び結合剤を分解しかつ回転管中550℃で試活化した後で触媒はラ・ロッシュ・フライアビレータ中で摩耗度0.3重量%を有していた。

例5

前工程粉末を例1と同様にして、つまり水3.04kg中の硝酸ニッケル $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.7kg、硝酸コバルト $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.23kg及び硝酸鉄 $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.9kgの溶液に順次に3.1%-リン酸2.41kg中のモリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.84kgの溶液、0.8%-硝酸7.0kg中の硝酸ビスマス $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 7kgの溶液及び熱分解珪酸(アエロゾルΦ200)6kgを攪拌下に添加して製造した。生成する共同沈降物をローラ乾燥機上で140℃で乾燥させかつ回転管中535℃で焼成し、その後ディスクミル中で粉砕した。得られた粉末は最大量30μmの粒度分布5~80μm(90%-値)を有しかつ熱膨張率 $85 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を有していた。

例6

前工程粉末を例5と同様に製造するが、但し初めの溶液に KNO_3 0.2kgを付加的に添加した。得られた粉末は25μmで最大値を有する粒度分

布3~70μm(90%-値)を有しかつ熱膨張率 $84 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を有していた。

水4.5kg中のグルコース0.4kgと一緒にこの前工程粉末5.5kgとステアライト担体6kgから例1に相応してドライコータ500中で例1に相応して耐摩耗性被膜触媒を製造した。ラ・ロッシュ・フライアビレータ中の摩耗度は0.3重量%であつた。

例7

例5で製造した触媒50mlを塩浴により362℃に外部加熱処理されている内径16mmの管型反応器中に充填した。1時間当りプロペン0.25モル、空気45Nℓ及び水9.5gを供給する際に変換率92.5%、使用したプロペンに対するアクロレイン収率80.5%及び使用したプロペンに対する総選択性95.8%が得られた。

例8

例3で製造した触媒50mlを塩浴により370℃に外部加熱されている内径16mmの反応器中に充填した。1時間当りイソブテン0.15モル、

率 91% 及び供給したイソブテンに対してメタ
クロレイン収率 74.1% 並びにメタクロレイン
及びメタクリル酸の総収率 82.4% が得られた。

例 9

例 4 で製造した触媒 50 ml を塩浴により 355
℃ に外部加熱されている内径 16 mm の反応器中
に装填した。1 時間当りヒータノール 0.15
モル、空気 35 Nℓ 及び水 10.5 Kg を供給する際
に、変換率 92.8% 及び装入したヒータノール
に対してメタクロレイン収率 75.2% 並びに
メタクロレイン及びメタクリル酸の総収率 81.9
% が得られた。

例 10

例 6 で製造した触媒 50 ml を例 8 と同様に塩
浴温 382℃ で試験した。変換率は 93.6% で
あり、装入したイソブテンに対してメタクロレ
イン収率は 75.6% でありかつメタクロレイン
とメタクリル酸の総選択率は 82.9% であつた。

復代理人 齊理士 矢野 敏 雄